

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑰ Patentschrift
⑪ DE 31 39 188 C1

⑯ Int. Cl. 3:

C 07 D 307/50
C 13 K 1/02

⑲ Aktenzeichen: P 31 39 188.5-42
⑳ Anmeldetag: 2. 10. 81
㉑ Offenlegungstag:
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 7. 83

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑳ Patentinhaber:

Knauth, Hans, Dipl.-Ing., 7758 Meersburg, DE

㉑ Erfinder:

Knauth, Hans, Dipl.-Ing.; Knauth, geb. Trachte,
Isabel, 7758 Meersburg, DE

㉒ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

Kirk - Othmer: Encyclopedia of Chemical
Technology, 2. Ed., Bd. 10, 1966, S. 239-245;
US-Chem. Abstracts 77, 1972, Ref. 164 444;
US-Chem. Abstracts 80, 1974, Ref. 38 552;
US-Chem. Abstracts 89, 1978, Ref. 45 261;
US-Chem. Abstracts 91, 1979, Ref. 176 953;
Chem. Age of India 26, 1975, S. 101-104;

Behördeneigentum

㉓ Verfahren zur Herstellung von Furfurol und Glucose

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kombinierten Gewinnung von Furfurol und Glucose aus Lignocellulose durch saure Hydrolyse. Bisher wurde Furfurol durch mehrstündige Einwirkung verdünnter Säuren bei Temperaturen von etwa 180° C auf pentosanhaltige Stoffe gewonnen. Glucose konnte dabei nicht gewonnen werden, da sie bereits nach kurzer Zeit zerfällt. Die Verluste an Pentose und Cellulose sind dabei so hoch, daß diese Verfahren nicht mehr wirtschaftlich sind. Die Erfindung hat diese Probleme so gelöst, daß die Stoffe zuerst einer milden Vorhydrolyse bei 140° C solange unterzogen werden, bis die Pentosane verlustfrei zu Pentose hydrolysiert sind, und dann sofort, nach einer plötzlichen Temperatursteigerung auf über 180° C, einer kurzzeitigen Haupthydrolyse ausgesetzt und wieder entspannt werden. Durch diese abgestufte Temperaturbehandlung werden die Celluloseverluste so gering gehalten, daß die Ausbeuten an Furfurol über 70%, die an Glucose über 85% der theoretischen Werte betragen. Durch Anwendung einer Dispergierung während der Hydrolyse wird die Reaktion stark beschleunigt. (31 39 188)

DE 31 39 188 C1

Patentansprüche:

1. Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Furfurol und Glucose aus cellulosehaltigen Stoffen durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren bei Temperaturen über 100°C, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu hydrolysierende Material zunächst bei Temperaturen zwischen 100 und 140°C so lange erhitzt, bis die Pentosane zu Pentosen hydrolysiert sind und dann die Temperatur schnell auf über 160°C steigert und so lange hält, bis die Pentose in Furfurol umgewandelt ist und anschließend wieder entspannt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stoffe zwischen Vor- und Haupthydrolyse dispergiert.

Das Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Herstellung von Furfurol und Glucose aus cellulosehaltigen Roh- und Reststoffen durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren bei Temperaturen über 100°C in einem zweistufigen Verfahren.

Die weitaus meisten auf der Erde vorkommenden Pflanzen enthalten neben 40–48% Cellulose etwa 20–30% Pentosan.

Das Furfurol entsteht durch Dehydratation der aus dem Pentosan gebildeten Pentose. Die Glucose entsteht durch Hydrolyse der Cellulose. Die üblichen Reaktionstemperaturen liegen in beiden Fällen zwischen 160 und 200°C. Bei Temperaturen unter 140°C erfolgt die Hydrolyse der Pentosane zu Pentose noch ohne wesentliche Furfurolbildung. Bei höheren Temperaturen setzt neben der Hydrolyse des Pentosans bereits stärkere Dehydrierung zu Furfurol ein. Über 160°C zerfällt das gebildete Furfurol überproportional schnell, sofern es nicht sofort aus der Reaktionszone abgeführt wird. Es sind einstufige Verfahren bekannt, bei denen die cellulosehaltigen Stoffe in Anwesenheit von verdünnten Säuren und Temperaturen zwischen 170 und 185°C bis 6 Stunden lang mit strömendem Satt dampf behandelt werden.

Bei diesen hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten zerfällt ein Teil des Pentosans, noch bevor es zu Pentose hydrolysiert ist. Parallel dazu beginnt auch schon die Hydrolyse der Cellulose zu Glucose und deren Zerfall. Die Reaktionen sind schlecht kontrollierbar. Daraus resultiert eine geringe Furfurolausbeute (30–50% des theoretischen Wertes) und eine stark reduzierte Ausbeute an Glucose bei einer anschließenden Cellulosehydrolyse. Aus diesem Grund wurden in letzter Zeit zweistufige Verfahren entwickelt, bei denen zuerst die Pentosane im Temperaturbereich zwischen 120 und 140°C hydrolysiert, die gebildeten Pentosen danach extrahiert und dann in einer separaten Anlage bei Temperaturen über 170°C dehydratisiert werden.

Hierbei werden Ausbeuten zwischen 60–70% des theoretischen Wertes erreicht, die Cellulose selbst wird noch nicht angegriffen. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen jedoch offensichtlich in dem durch die Mehrstufigkeit bedingten hohen Aufwand an Wärmeenergie (Dampf). Die Xylosekonzentration wird bei der Extraktion reduziert, ein Teil der Pentose geht dabei verloren (etwa 20%). Außerdem bedingt die Mehrstufigkeit einen wesentlich höheren maschinellen Aufwand.

Deshalb wurde bisher kein zweistufiges Verfahren realisiert.

Der vorliegenden Erfindung wurden daher folgende Aufgaben zugrunde gelegt:

1. Bei geringstem Dampfverbrauch sollen Furfurolausbeuten von mindestens 75% des theoretischen Wertes erreicht werden.
2. Die Cellulose darf bei der Furfurolbildung nicht angegriffen werden, so daß auch maximale Glucoseausbeuten möglich sind.
3. Der maschinelle Aufwand soll möglichst gering sein. Die Verfahrenstechnik soll einfach sein.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß so gelöst, daß man das zu hydrolysierende Material zunächst bei Temperaturen zwischen 100 und 140°C so lange erhitzt, bis die Pentosane zu Pentosen hydrolysiert sind und dann die Temperatur schnell auf über 160°C steigert und so lange hält, bis die Pentose zu Furfurol umgewandelt ist und anschließend wieder entspannt.

Bei der Vorhydrolyse werden etwa 90% der Pentosane zu Pentosen hydrolysiert, ohne daß bereits größere Mengen Furfurol gebildet werden. Es kann also während der Hydrolyse weder ein Pentosan- noch ein Furfurolzerfall stattfinden. Erst wenn die Hydrolyse abgeschlossen ist, setzt nach schneller Temperatursteigerung die Furfurolbildung ein und ist schon nach kurzer Zeit abgeschlossen. Nach Erreichen der höheren Temperatur beginnt auch sofort die Hydrolyse der Cellulose zu Glucose. Durch anschließende Entspannung auf Atmosphärendruck wird die Reaktion abgebrochen, das Furfurol dampft mit den Brüden aus. Die gebildete Glucose kann extrahiert werden.

Eine weitere Verbesserung des Verfahrens kann dadurch erreicht werden, daß die Stoffe zwischen Vor- und Haupthydrolyse dispergiert werden. Durch die Dispergierung der Stoffe wird die Reaktionsoberfläche so stark vergrößert, daß die Furfurolbildung und auch die Cellulosehydrolyse stark beschleunigt werden. Innerhalb von wenigen Minuten ist die gesamte Pentose in Furfurol und sind etwa 35% der Cellulose in Glucose umgesetzt. Das gebildete Furfurol kann zum Großteil schon während der Bildung mit Dampf gestript werden, so daß der Zerfall weitgehend vermieden wird.

Die Ausbeute an Glukose kann dadurch gesteigert werden, daß die Stoffe nach Extraktion der in der 1. Haupthydrolyse gebildeten Glucose einer 2. Haupthydrolyse unterzogen werden. Hierbei werden in wenigen Minuten bis zu 70% der im Rückstand der 1. Stufe noch enthaltenen Cellulose hydrolysiert und anschließend extrahiert.

Die Erfindung weist gegenüber den vorgenannten anderen Verfahren folgende Vorteile auf:

1. Höchste Pentoseausbeuten bei geringem Dampfverbrauch durch schonende Vorhydrolyse und Wegfall der Extraktion.
2. Hohe Furfurolausbeute (mind. 75%) durch die Reaktionsbeschleunigung mittels Dispergierung.
3. Kein Celluloseverlust während der Furfurolbildung, da Verweilzeit nur wenige (3–5) Minuten.
4. Während der Furfurolbildung werden bereits 35% der Cellulose zu Glucose hydrolysiert, wofür weder zusätzliche Energie noch Säure benötigt werden.
5. Die partielle Haupthydrolyse der Cellulose während der Furfurolbildung ermöglicht die Hydrolyse der restlichen Cellulose in nur einer

weiteren Hydrolysestufe. Dadurch geringster Energie- und Säureverbrauch bei kleinstmöglichen apparativen Aufwand.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nun an Hand eines Anwendungsbeispiels beschrieben werden:

Ein zu Hackschnitzeln oder Häcksel vorzerkleinerter Rohstoff wird in einer Druckkammer bei ca. 105°C mittels Dampf entlüftet und anschließend durch Eintauchen in eine verdünnte Säure imprägniert. Der imprägnierte Rohstoff wird nun über eine Druckschleuse in einen vertikalen Behälter eingetragen, wo er bei ca. 140°C 30–45 Minuten vorhydrolysiert wird. Nach Durchlaufen des Behälters gelangen die Stoffe über eine zweite Druckschleuse in ein unter höherem Druck stehendes System, wo sie sofort dispergiert werden. Die Dispergierung kann sowohl mit einer Scheibenmühle als auch mit einer Hammermühle erfolgen. Nach der Dispergierung sind die Stoffe flüssig und können zwecks

Stripping des sich sofort bildenden Furfurols über Kolonnenböden geleitet werden. Nach einigen Minuten ist die Furfurolbildung abgeschlossen. Jetzt werden die Stoffe in die Atmosphäre entspannt, wobei das restliche Furfurol ausdampft. Die in der entspannten Flüssigkeit gelöste Glucose wird in einer Filterpresse vom ungelösten Feststoff (Lignin und Restcellulose) getrennt.

Der Feststoff wird erneut mit etwas Säure versetzt und dann mit einer Dickstoffpumpe in eine Druckkammer gepumpt, wo er, mit Direktdampf schnell aufgeheizt, einige Minuten (5–15 min) verweilt. Danach wird wiederum in die Atmosphäre entspannt. Die Glucoselösung wird in einer zweiten Filterpresse vom festen Rückstand getrennt.

Die Glucoselösungen werden nun entweder zu Äthanol vergoren oder kristallisiert.

Der feste Rückstand wird in einem Dampferzeuger verbrannt.

